

D3

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 84105239.2

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 G 6/02**
C 09 D 3/62

⑳ Anmeldetag: 09.05.84

③① Priorität: 06.07.83 DE 3324287

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.85 Patentblatt 85/9

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

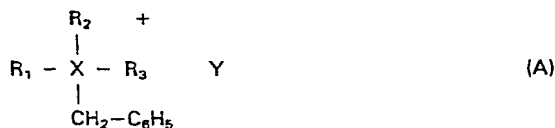
⑦① Anmelder: **CHEMISCHE WERKE HÜLS AG**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

⑦② Erfinder: **Dörffel, Jörg, Dr.**
Bitterfelder Strasse 4
D-4370 Marl(DE)

Harze identisch?

⑥④ Kondensationsharze auf Basis von Alkylarylketonen und Formaldehyd.

⑤⑦ Kondensationsharze, die durch Polykondensation von Alkylarylketonen und Formaldehyd erhalten werden, wobei in der Polykondensationsmischung 0,05 bis 5 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon - eines Aktivators der allgemeinen Formel (A)



enthalten ist; hierbei bedeutet

X ein Stickstoff- oder Phosphoratom.

R₁, R₂, R₃ können gleich oder verschieden sein und bedeuten einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder einen Phenylrest und

Y stellt das Anion einer (an)organischen Säure dar.

Kondensationsharze auf Basis von Alkylarylketonen
und Formaldehyd

Gegenstand der Erfindung sind Kondensationsharze, die durch Polykondensation von Alkylarylketonen und Formaldehyd in flüssiger Phase in Gegenwart von basischen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhalten werden.

5

Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze sind bereits seit langem bekannt (DE-PS 892 975). Für diese Harze werden im Stand der Technik maximale Erweichungspunkte von höchstens 80 °C beschrieben. Die angeführten Werte werden auch nur dann erreicht, wenn niedermolekulare Alkohole der Polykondensationsmischung zugeführt werden. Andererseits hat der Zusatz der Alkohole den Nachteil, daß der Anteil an eingebautem Alkylarylketon in dem Harz deutlich zurückgeht. - Darüber hinaus haben neuere Messungen der Erweichungspunkte (Schmelzpunkt/Kapillar-Methode) aus dem Stand der Technik nachgearbeiteter Harze ergeben, daß die tatsächlich erreichbaren Erweichungspunkte 5 bis 10 °C unterhalb der angegebenen Maximalwerte liegen.

10

15

20

In neuerer Zeit wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ketonharzen mit verbessertem (erhöhtem) Erweichungspunkt beschrieben (EP-PS 7 106). Das Verfahren ist jedoch nur auf (cyclo)aliphatische Ketonharze beschränkt. Diese Verbesserung wird durch Zugabe von Phasentransferkatalysatoren zu der Polykondensationsmischung erreicht. Typisch für diese Katalysatoren ist, daß sie für den Fall des praktischen Einsatzes einen Kronenether oder Substituenten mit einer sehr langen Alkylkette, die gegebenenfalls noch funktionelle Gruppen enthalten muß, aufweisen müssen. Der Einsatz von Ketonen mit aromatischen Resten wird nicht be-

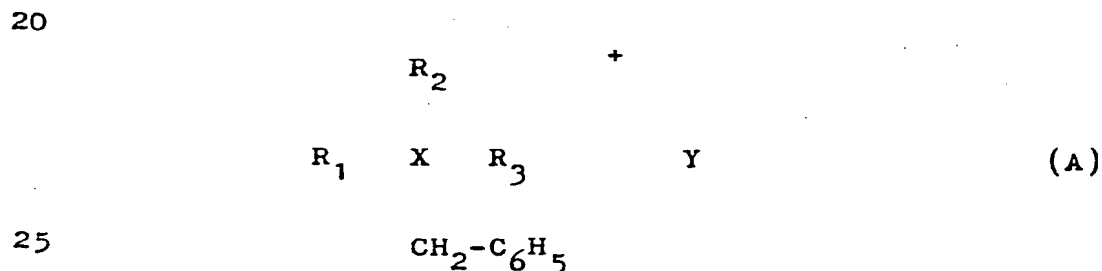
25

30

schrieben, obgleich daraus hergestellte Harze zumindest ebenso gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen. Diese ungewöhnliche Tatsache erklärt sich dadurch, daß - wie eigene Untersuchungen gezeigt haben - Ketone mit aromatischen Resten unter sonst gleichen Synthesebedingungen nach Zusatz des in den Beispielen der EP-PS 7 016 eingesetzten Ammoniumchlorids zu Harzen mit geringeren Erweichungspunkten führen.

10 Aufgabe der Erfindung war es, Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze bereitzustellen, die einen höheren Erweichungspunkt als die des Standes der Technik aufweisen. Gleichzeitig sollte der Anteil an eingebautem Keton mehr als 95 % betragen.

15 Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß in der Polykondensationsmischung 0,05 bis 5 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon - eines Aktivators der allgemeinen Formel (A)



enthalten ist, wobei

30 X ein Stickstoff- oder Phosphoratom,
 R_1, R_2, R_3 gleich oder verschieden sein können
 und einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen
 in der Kohlenstoffkette und/oder einen
 Phenylrest

und

35 Y das Anion einer (an)organischen
 Säure

bedeuten.

Für den Fall von quaternären Ammoniumsalzen sind Alkylreste (R_{1-3}) mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere solche mit 1 oder 2 C-Atomen, in der Kohlenstoffkette bevorzugt. Für quaternäre Phosphoniumsalze sind für R_{1-3} Alkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen und/oder Phenylreste bevorzugt.

Als Anionen kommen solche starker (an)organischer Säuren wie z. B. Cl^- , Br^- , J^- infrage.

Als Aktivatoren kommen quaternäre Ammoniumsalze wie z. B. Trimethylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumjodid, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumjodid, bzw. es kommen als quaternäre Phosphoniumsalze z. B. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid oder Triphenylbenzylphosphoniumjodid infrage.

Der erfindungsgemäße Aktivator wird in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 2,0, und insbesondere in Mengen von 0,25 bis 1 Massen-% - bezogen auf das eingesetzte Alkylarylketon - in der Polykondensationsmischung eingesetzt.

Neben dem Aktivator werden stark basische Verbindungen wie Alkalihydroxide, insbesondere NaOH und/oder KOH als Katalysatoren für die Polykondensation verwendet.

Die basischen Katalysatoren werden in Mengen von > 1 Mol-%, vorzugsweise > 5 Mol-% und insbesondere in Mengen von > 10 Mol-% - bezogen auf das Alkylarylketon - in der Reaktionsmischung eingesetzt.

Als Alkylarylketone werden z. B. Acetophenon und kernalkylierte Acetophenone - wie Methyltoloylketon oder Acetylethylbenzol; Alkylphenylketone mit 2 bis 6 C-Atomen in der Alkylkette - wie Propiophenon oder Butyrophenon; Methylnaphthylketon oder Acetyltetrahydronaphthalin - eingesetzt.

Die Alkylarylketone werden mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd-abspaltenden Verbindungen, wie z. B. Paraformaldehyd oder Trioxan, umgesetzt.

- 5 Das Molverhältnis von Alkylarylketon zu Formaldehyd liegt im Bereich von 0,9 bis 1,3, vorzugsweise von 0,95 bis 1,1.

- 10 Das Herstellungsverfahren als solches gehört zum Stand der Technik und kann DE-PS 892 975 entnommen werden.

- 15 Im Vergleich zu den entsprechenden Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzen des Standes der Technik besitzen die erfindungsgemäßen Harze bei gleichem Alkaligehalt bei der Synthese Erweichungspunkte, die um ca. 30 °C erhöht sind.

- 20 Die erfindungsgemäßen Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze können, wie beispielsweise in DE-PS 870 022 oder DE-OS 32 41 735 beschrieben, zu Harzen mit veränderten Löslichkeiten hydriert werden, wobei dann ebenfalls Harze resultieren, die im Vergleich zu den entsprechenden bisher bekannten Produkten um 10 bis 40 °C höhere Erweichungspunkte aufweisen.

- 25 Die erfindungsgemäßen Harze eignen sich ausgezeichnet als Additive für Überzugsmittel; gleichzeitig können sie bei der Herstellung von Kugelschreiberpasten, Druckfarben, Tinten, Polituren o. ä. eingesetzt werden. -

- 30 Die Erweichungspunkte wurden nach der Schmelzpunkt/Kapillar-Methode (Aufheizgeschwindigkeit 1 °C/min) bestimmt. Als Erweichungspunkt gilt die Temperatur, bei der die pulverförmige Probe zusammensintert und transparent wird. Es ist anzumerken, daß die so erhaltenen Werte
35 um ca. 5 °C bis 10 °C tiefer liegen, als wenn sie nach DIN 53 180 bzw. nach Krämer/Sarnow/Nagel ermittelt worden wären (vgl. Karsten, Lackrohstofftabelle, 7. Aufl. (1981) - Seite 50).

Die mit Buchstaben gekennzeichneten Versuche sind nicht erfindungsgemäß. --

Beispiele

5

Herstellung des Alkylarylketon-Harzes

In einem Rührkolben werden 600 g Acetophenon, 170 ml Methanol als Lösevermittler, 180 g einer wäßrigen 30 massen-%igen Formaldehyd-Lösung und der Aktivator vorgelegt.
10 Das Gemisch wird unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb von 25 bis 30 min. tropfenweise unter weiterem Rühren eine wäßrige 50 massen-%ige NaOH-Lösung hinzu, wobei sich das Reaktionsgemisch auf eine Rückflußtemperatur von 84 °C erwärmt. Daraufhin werden
15 weitere 298 ml der wäßrigen Formaldehyd-Lösung innerhalb von 1,5 h hinzugegeben und der Ansatz wird zwei weitere Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach dem Erkalten wird die über dem Harz stehende wäßrige Phase abgetrennt, der Rest in Methylenchlorid aufgenommen und so lange mit
20 vollentsalztem Wasser gewaschen, bis eine aufgearbeitete

Probe zu einem trübungsfreien Harz führt. Anschließend wird das überschüssige Lösemittel - zum Schluß bei einem Vakuum von 4 mbar und einer maximalen Temperatur
25 von 160 °C - abgezogen.

Versuche 1 bis 6 bzw. A bis D

Entsprechend dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren werden verschiedene Harze hergestellt. Die spezifischen Parameter der Harze werden in der Tabelle genannt. Die Eigenschaften der Produkte können gleichfalls der Tabelle entnommen werden. -
30

Die Molmasse ist dampfdruckosmometrisch in Chlorbenzol
35 bestimmt worden.

Tabelle

Versuch	NaOH (Mol/Mol Acetophenon)	Aktivator ⁴⁾ (Mol/Mol Acetophenon)	Acetophenon- umsatz [%]	Mol- masse	Erweichungs- punkt [°C]
1	0,25	TMBAC	>96	1060	98
2	0,25	TMBAC	>95	1100	94
3	0,25	TEBAC	>96	1210	98
4	0,025	TEBAC	>96	1030	87
5 1)	0,25	TEBAC	>96	1060	100
6	0,25	BTPPC	>96	830	80
A 2)	0,25	-	>96	650	65
B 2)3)	0,25	-	89	760	81
C 2)	0,25	TCMAC	>96	440	56
D 2)	0,25	TCMAC	>95	450	56

5

10

15

Erläuterungen zur Tabelle auf Seite 9

Erläuterungen zur Tabelle

- 1) Es wurde KOH als Base verwendet.
- 2) Das NaOH wurde nur mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen (ohne Methylenchlorid).
- 3) Die Reaktionsmischung enthielt Isopropanol anstelle von Methanol als Lösevermittler.
- 4) TMBAC: Trimethylbenzylammoniumchlorid
TEBAC: Triethylbenzylammoniumchlorid
BTTPC: Benzyltriphenylphosphoniumchlorid
TCMAC: Tricaprylmethylammoniumchlorid

Versuch 7

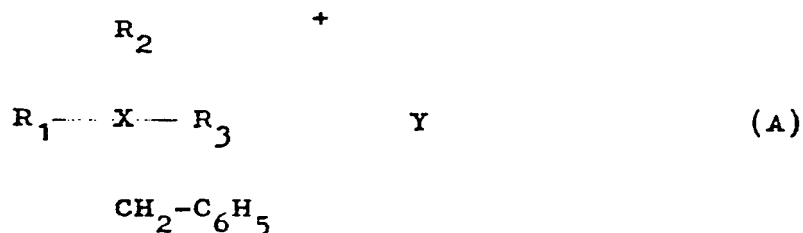
- 165 g des gemäß Versuch 1 hergestellten Harzes werden in 385 g i-Butanol gelöst, in einen 1 l-Hubautoklaven übergeführt, in dem sich 50 g eines technischen, mit
- 5 Chrom aktivierten Kupferkontaktes befinden. Es wird bei einer Temperatur von 135 °C und einem Druck von 300 bar bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren des Kontaktes und Abdestillieren des i-Butanols wird ein ethanollösliches, wasserklares,
- 10 helles Harz mit einem Erweichungspunkt von 136 °C erhalten.

Versuch E

- Analog Versuch 7 wird das in Versuch A hergestellte Produkt hydriert. Das erhaltene ethanollösliche Harze weist
- 15 einen Erweichungspunkt von 106 °C auf.

Patentansprüche:

1. Kondensationsharz, das durch Polykondensation von Alkylarylketonen und Formaldehyd in flüssiger Phase in Gegenwart von basischen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der Polykondensationsmischung 0,05 bis 5 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon - eines Aktivators der allgemeinen Formel (A)



enthalten ist, wobei

X ein Stickstoff- oder Phosphoratom,

R₁, R₂, R₃ gleich oder verschieden sein können

und einen Alkylrest mit 1 bis 3

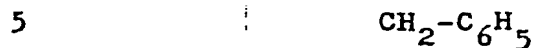
C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder einen Phenylrest

und

Y das Anion einer (an)organischen Säure

bedeuten.

2. Kondensationsharz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Polykondensationsmischung 0,05 bis 5 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon - eines Aktivators der allgemeinen Formel (A₁)



enthalten ist, wobei

R_1, R_2, R_3 gleich oder verschieden sein können
und einen Alkylrest mit 1 bis 3
10 C-Atomen in der Kohlenstoffkette

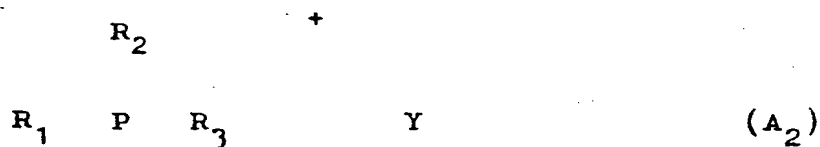
und

Y das Anion einer (an)organischen
Säure

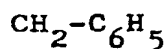
bedeuten.

15

3. Kondensationsharz gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Polykondensationsmischung 0,05 bis 5
Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon - eines
20 Aktivators der allgemeinen Formel (A_2)



25



enthalten ist, wobei

R_1, R_2, R_3 gleich oder verschieden sein können und
einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen in
der Kohlenstoffkette und/oder einen Phenyl-
rest

und

Y das Anion einer (an)organischen
Säure

35

bedeuten.

4. Kondensationsharz gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Aktivator der allgemeinen Formel (A) zu
0,1 bis 2 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon -
5 in der Reaktionsmischung enthalten ist.
5. Kondensationsharz gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Aktivator der allgemeinen Formel (A) zu
10 0,25 bis 1 Massen-% - bezogen auf das Alkylarylketon -
in der Reaktionsmischung enthalten ist.
6. Kondensationsharz gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß als Aktivator Trimethylbenzylammoniumchlorid in
der Reaktionsmischung eingesetzt wird.
7. Kondensationsharz gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß als Aktivator Triethylbenzylammoniumchlorid in
der Reaktionsmischung eingesetzt wird.
8. Verwendung des Kondensationsharzes gemäß den An-
sprüchen 1 bis 7 als Ausgangspunkt in einer an
25 sich bekannten Hochdruckhydrierung.
9. Verwendung des Kondensationsharzes gemäß den An-
sprüchen 1 bis 8 als Additiv in Überzugsmitteln,
Druckfarben, Kugelschreiberpasten, Tinten, Poli-
30 turen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0133451
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5239

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
D,A	EP-A-0 007 106 (BASF AG) * Ansprüche 1-4,10; Beispiele 14,15; Seite 7, Zeilen 1-8 *	1-3,9	C 08 G 6/02 C 09 D 3/62
D,A	DE-C- 892 975 (CHEMISCHE WERKE HÜLS GMBH) * Beispiele; Seite 2, Zeilen 22-35 *	1,9	
D,A	DE-C- 870 022 (CHEMISCHE WERKE HÜLS GMBH) * Beispiel 6 *	8,9	
A	DE-C- 826 974 (CHEMISCHE WERKE HÜLS GMBH) * Beispiel *	8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 G 2/00 C 08 G 6/00 C 09 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 04-10-1984	Prüfer HASS C V F
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)